BEITRAG ZUR KENNTNISS

DES

UMBELLIFERONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

PAUL BECK

AUS

LAUENBURG i. P.

BERLIN 1884.

A. W. SCHADE'S BUCHDRUCKEREI (L. SCHADE)

STALLSCHREIBERSTRASSE 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0135

I. Geschichtlicher und theoretischer Theil.

1. Geschichte des Umbelliferons.

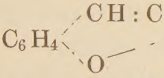
Einen hervorragenden Platz unter den im Pflanzenreiche am verbreitetsten vorkommenden Stoffen nehmen die als Glycoside bezeichneten ein.

Bekanntlich zerfallen alle Glycoside unter dem Einflusse von Fermenten oder bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien so, dass als eines der Spaltungsproducte eine Zuckerart oder eine zu den Zuckerarten in naher Beziehung stehende Substanz gebildet wird. Was die anderen Spaltungsproducte betrifft, so ist unter diesen von besonderem Interesse eine Reihe von Körpern, die man insgesammt als Cumarine bezeichnet:

Cumarin,	$C_9H_6O_2$,
Umbelliferon,	$C_9H_6O_3$,
Aesculetin,	$C_9H_6O_4$ und
Daphnetin,	$C_9H_6O_4$.

Die dem Cumarin und Umbelliferon entsprechenden Glycoside hat man bis jetzt nicht isoliren können; indessen ist, wie weiter unten besprochen werden soll, ihre Existenz wahrscheinlich.

Das in den Tonkabohnen, dem Waldmeister u. a. vorkommende Cumarin ist seit längerer Zeit Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen, und es kann seine Constitution, welche durch die Formel



ausgedrückt wird, wonach es das δ-Lacton der o-Oxyzimmtsäure ist, infolge der Arbeiten von Perkin [1]) und von Fittig und Ebert [2]) als festgestellt betrachtet werden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1877, 388; 1881, 409.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 139.

Das zweite Glied in der Reihe der Cumarine, das Umbelliferon, von der Zusammensetzung $C_9H_6O_3$, wurde zuerst im Jahre 1859 von Sommer[1]) in Zwenger's Laboratorium gelegentlich einer Untersuchung der Radix Sumbuli dargestellt. Einige Jahre zuvor hatte Zwenger[2]) bereits gefunden, dass »man unter gewissen Umständen ein Zersetzungsproduct aus dem weingeistigen Extract der Rinde von Daphne Mezereum gewinnen kann, dessen Lösung wie die des Aesculins die Eigenschaft besitzt, im durchgelassenen Lichte farblos, im reflectirten Lichte dagegen blau zu erscheinen. Dieser Körper, der ebenso indifferent wie das Aesculin ist, und der sich besonders dadurch auszeichnet, dass er beim Erwärmen einen sehr angenehmen, der Weichselrinde durchaus ähnlichen Geruch verbreitet . . .«

Der von Sommer zur Darstellung dieses interessanten Körpers eingeschlagene Weg ist der folgende. Die fein zerschnittene Wurzel (Radix Sumbuli) wurde wiederholt mit Aether extrahirt und alsdann der Aether verdunstet, wobei ein angenehm riechender Balsam hinterblieb, der bei der Destillation mit Wasserdämpfen geringe Mengen eines den Geruch bedingenden Oels übergehen liess. Nach dem Verjagen des Wassers wurde der Rückstand der trocknen Destillation unterworfen, wobei zuerst ein helles, dann grünliches dünnflüssiges Oel »von deutlichem Kreosotgeruch« überging. Es folgten dann dicke, weisse Dämpfe, die sich zu einem blauen Oel und einem »strahlig krystallinischen Sublimate« verdichteten. Der erhaltene krystallinische Körper ist das Umbelliferon; zur Reinigung werden die Krystalle abgepresst und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

Ich gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung des Umbelliferons nach Sommer und besonders nach einer ausführlicheren Abhandlung von Zwenger[3]).

Es ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in kochendem löslich[4]), in Alkohol löst es sich leicht, schwer in Aether. Mann erhält es bei vorsichtigem Umkrystallisiren in farblosen, rhombischen Prismen, »die mitunter $^1/_3$ Zoll lang werden«. Bei raschem Erkalten gesteht die heisse wässrige Lösung zu einem Krystallbrei, der nach dem Trocknen eine verfilzte, seidenglänzende Masse darstellt, die sich zusammenhängend vom Filter abnehmen lässt. Die wässrige Lösung zeigt blaue Fluorescenz, wie Aesculinlösungen, welche durch Alkalien verstärkt, durch Säuren aufgehoben wird. Es ist geschmack- und geruchlos. Beim Erhitzen giebt es den eigenthümlichen Cumaringeruch. Es schmilzt

[1]) Jahresber. f. 1859, 573; Arch. Pharm. (2) 98, 1.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 90, 63.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 15.

[4]) Im Verhältniss von etwa 1 : 100, Tiemann und Reimer, Ber. d. d. chem. Ges. XII, 993.

bei 223—224° [1]) zu einem gelblichen, krystallinisch erstarrenden Oel. Es lässt sich vollständig sublimiren, und zwar beginnt die Sublimation bereits unterhalb des Schmelzpunktes. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt. In Salzsäure und Essigsäure löst es sich unzersetzt, ebenso in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz. Aus letzterer Lösung fällt es auf Zusatz von Wasser unverändert aus.

Nicht allein Radix Sumbuli, sondern die Wurzeln vieler anderen Umbelliferen, wie Radix levistici, Radix angelicae, Radix imperatoriae, Radix meu u. a. sowie namentlich die harzigen Absonderungen der meisten Umbelliferen (Gummi Galbanum, Asa foetida, Gummi sagapenum, Gummi opoponax [2])) liefern Extracte, die bei der trocknen Destillation neben einem merkwürdigen blauen Oel Umbelliferon geben. Was die Ausbeute an Umbelliferon aus den verschiedenen Harzen anbetrifft, so giebt Zwenger [3]) folgende Zahlen. Es liefert:

Gi. Galbanum	0.83	pCt.	Umbelliferon,
» Sagapenum	0.32	»	»
» Asa foetida	0.28	»	»

Wie Hlasiwetz und Grabowski [4]) angeben, hängt die Ausbeute an Umbelliferon aus Galbanum von der Art der Ausführung der Destillation ab. Die reichlichste Ausbeute erhält man, wenn man die Destillation bei möglichst hoher Temperatur und möglichst schnell vornimmt.

Von Pflanzen, die nicht zu den Umbelliferen gehören, und die dennoch Materialien geben, welche bei der trocknen Destillation Umbelliferon liefern, sind nur zwei bekannt, Daphne Mezereum (Zwenger [5])) und der Lärchenschwamm, Polyporus officinalis (Masing [6])).

2. Ueber das Galbanumharz.

Wie schon Sommer [7]) gefunden, entstehen bei der Destillation des Galbanumextractes neben Umbelliferon hauptsächlich zwei indifferente Oele. Auf Veranlassung von Hlasiwetz unternahm Mössmer [8]) eine eingehende Untersuchung derselben, wie des Galbanumharzes (welches von der in Persien heimischen Umbellifere Ferula erubescens Boiss. stammt) überhaupt.

---

[1]) Tiemann und Reimer, l. c.
[2]) Nur Ammoniacum giebt kein Umbelliferon.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 15.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 139, 99.
[5]) l. c.
[6]) Jahresber. f. 1875, 86; Arch. Pharm. (3) 6, 111.
[7]) a. a. O.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 119, 257; Jahresber. f. 1861, 687.

Nach Mössmer erhält man aus Galbanum durch Destillation mit Wasser etwa 7 pCt. eines flüchtigen Oels, $C_{10}H_{16}$, das seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach zu den Terpenen zu zählen ist.

Das Galbanumöl, $C_{10}H_{16}$, ist ein farbloses, bei 160 — 161° siedendes Oel vom specifischen Gewichte 0.8842 bei 9°, welches die Polarisationsebene nach rechts dreht. Es bildet mit Wasser kein Terpinhydrat, giebt aber mit Salzsäure ein krystallinisches Hydrochlorid.

Ausser diesem bereits fertig gebildeten Terpen enthält das Galbanum Gummiarten und nach Hirschsohn [1]) etwa 60 pCt. in Aether und Ligroïn löslicher Harze.

Das in Aether lösliche Harz lässt sich auch leicht gewinnen, indem man die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Theile des Galbanums mit Kalkmilch kocht, worin es löslich ist und es aus dem Filtrat mit Salzsäure fällt. So gereinigt bildet dieser Hauptbestandtheil des Galbanumharzes ein honiggelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz, welches nach Mössmer's Analysen 71.93—72.05 pCt. C und 8.0 bis 8.2 pCt. H enthält.

Aus diesem erhielt Mössmer das Umbelliferon auch leicht, indem er es mit alkoholischer Salzsäure auf 100° erhitzte. Unterwirft man das ätherlösliche Harz der trocknen Destillation, so liefert es unter Bildung von wenig Wasser, neben Umbelliferon, wie schon mehrfach erwähnt, ein azurblaues Oel. Dieses (dessen Farbe sehr der einer Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung ähnelt), welches durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Waschen mit verdünnter Kalilauge von Umbelliferon zu befreien ist, giebt nach wiederholter Rectification ein bei 289° siedendes Oel, welches nach der Formel $C_{20}H_{30}O$ zusammengesetzt ist [2]). Nach Kachler [3]) dagegen besteht das blaue Oel aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Sdp. 240—250°) und einem sauerstoffhaltigen Körper $(C_{10}H_{16}O)_x$ (Sdp. 281°). Mössmer beschreibt das blaue Oel näher als in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Alkalien. Mit Brom verharzt es. Durch alkoholisches Eisenchlorid wird es grün, mit Salpetersäure gelbroth. In einer Kältemischung wird es nur dickflüssig. Destillirt man es über Natrium, so liefert es ein bei 254° siedendes Oel $C_{20}H_{30}$; mit Phosphorpentoxyd destillirt, bildet sich ein gelbliches, bei 250—253° siedendes Oel, welches die Formel $C_{40}H_{58}O$ haben soll. Nach Mössmer sollen diese drei Oele in naher Beziehung zu einander stehen.

---

[1]) Jahresber. f. 1875, 859.

[2]) Mössmer, a. a. O.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. IV, 39.

Es wäre nach ihm

das blaue Oel (Sdp. 289°) als Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$,

das Oel vom Sdp. 250—253° als Aether $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$ und

das Oel vom Sdp. 258° als das zugehörige Hydrür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}$

zu betrachten.

Kachler[1]) dagegen macht darauf aufmerksam, dass das blaue Galbanumöl sich ganz wie Kamillenöl verhält. Das darin enthaltene sauerstoffhaltige Oel liefere, über Kalium destillirt (Sdp. des Galbanumöls 281°, des Kamillenöls 270—300°) dasselbe Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ (Sdp. 250—255°) und bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid denselben Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, wie das im Kamillenöl enthaltene.

Nach Beilstein und Kupfer[2]) ist auch das im Wermuthöl neben einem Terpen und Absinthol ($C_{10}H_{16}O$) enthaltene Oel mit dem Kamillenöl und dem Galbanumöl identisch; ebenso, nach Müller[3]) das flüchtige Oel der Pichurimbohnen.

Während die dem Aesculetin und dem isomeren Daphnetin entsprechenden Glycoside, das Aesculin und Daphnin, seit lange gekannt sind, sind, wie schon eingangs bemerkt, die dem Cumarin und Umbelliferon entsprechenden zur Zeit noch unbekannt. Dass aber in dem alkoholischen Extract des Galbanumharzes in der That ein Glycosid enthalten ist, dafür sprechen einige Thatsachen[4]).

Erstens ist zu bemerken die Constanz der Zusammensetzung des aus seiner Lösung in Kalkmilch mit Salzsäure gefällten Galbanumharzes (siehe oben Mössmer's Analysen); zweitens die Löslichkeit des harzigen Extractes in Kalkmilch beim Kochen, welche Eigenschaft derselbe mit dem in der Rinde von China nova vorkommenden Glycosid Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$ theilt[5]).

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ann. Ch. Pharm. 170, 290.

[3]) Jahresber. f. 1853, 514.

[4]) Schon Zwenger, Ann. Ch. Pharm. 115, 18, spricht sich dahin aus: »Da das Umbelliferon durch keine Methode direct aus dem Harze dargestellt werden konnte, und da ferner dasselbe nicht allein durch trockene Destillation, sondern auch, wie gleichfalls nachgewiesen wurde, durch Einwirkung von starken Säuren, namentlich durch concentrirte Schwefelsäure, auf diese Harze sich gewinnen liess, so wird es dadurch in hohem Grade wahrscheinlich, dass dasselbe in jener harzigen Säure (dem Extract von Daphne Mezereum) in gepaarter Verbindung anwesend sein muss.«

[5]) Schnedermann, Ann. Ch. Pharm. 45, 278; Hlasiwetz, Ann. Ch. Pharm. 79, 145.

Während die meisten Glycoside die characteristische Spaltung unter Aufnahme der Elemente des Wassers erfahren, sind anderntheils auch solche bekannt, bei denen der Zerfall des Moleküls unter Wasseraustritt geschieht, wie Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$ [1]) und Globularin $C_{30}H_{44}O_{14}$ [2]).

Mit der Annahme, dass in dem Galbanumextract ein Glycosid enthalten sei, lässt sich alsdann leicht die bei der Destillation in einem Momente, kurz vor dem Auftreten des blauen Oels, stattfindende Bildung von Wasser erklären, welche schon Mössmer beobachtete, und welche eben auf die Spaltung des noch unbekannten Glycosids unter Wasseraustritt zurückzuführen wäre. Alsdann findet auch die Bildung des Umbelliferons aus dem alkoholischen Galbanumextract durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure ihre ungezwungene Erklärung.

Ein definitiver Beweis für die Existenz eines Glycosids im Galbanum ist nicht erbracht; ist doch noch nicht einmal das andere Spaltungsproduct isolirt worden. Nach obigem darf man aber wohl kaum einen Zweifel hegen, dass es gelingen wird, im Galbanum und anderen Umbelliferenharzen das noch unbekannte Glycosid aufzufinden.

3. Constitution des Umbelliferons, sowie der Cumarine überhaupt.

Das Hauptinteresse der Chemiker an den bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes auftretenden Producten hat sich natürlich dem am besten characterisirten Umbelliferon zugewandt. Bis zum Jahre 1866 war indessen in chemischer Beziehung von diesem nicht viel mehr bekannt, als seine Bruttoformel, welche Sommer zu $C_6H_4O_2$ bestimmt hatte, und es war diese Formel, nach welcher es dem Chinon isomer ist, allgemein angenommen.

Das einzige bis dahin dargestellte Derivat des Umbelliferons war der von Mössmer durch Einwirkung von Brom auf eine schwach alkoholische Lösung desselben erhaltene Körper $C_6H_2Br_2O_2$.

Die erste Untersuchung des Umbelliferons, welche über seine chemische Natur Aufklärung zu schaffen unternommen wurde, ist die von Hlasiwetz und Grabowski[3]). Indem diese Chemiker die von Hlasiwetz so vielfach mit Erfolg angewandte Methode der Kalischmelze auf das Umbelliferon anwandten, gelangten sie zu dem wohlbekannten Resorcin. Sie bemerkten bei dieser Reaction eine

---

[1]) Kromayer, Jahresber. f. 1862, 483.

[2]) Walz, Jahresber. f. 1860, 560.

[3]) Ann. Ch. Pharm. 139, 99; Wiener Acad. Ber. 53 (2. Abth.), 497; Zeitschr. f. Ch. 1866, 395.

starke Wasserstoffentwicklung, und dies war der Anlass, weshalb sie die von Sommer gefundene Formel $C_6H_4O_2$ in Zweifel zogen. Nach dieser, bis dahin angenommenen Formel des Umbelliferons hätte die Bildung des Resorcins durch Wasserstoffaddition erfolgen müssen:

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2.$$

Dem widerspricht aber die Bildung infolge eines Oxydationsprocesses, wie er doch durch die Kalischmelze erreicht wird. Den definitiven Nachweis, dass obige Formel falsch sei, lieferten die genannten beiden Forscher dadurch, dass sie constatirten, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Umbelliferon kein Resorcin gebildet wird.

Erhitzt man eine durch Natronlauge schwach alkalisch gemachte Umbelliferonlösung mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, d. i. so lange, bis eine Probe durch Säure nicht mehr gefällt wird, und schüttelt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Aether aus, so nimmt der Aether eine Säure auf, die durch Lösen in viel Wasser, Versetzen mit Bleizuckerlösung und Eindampfen des durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats unter der Luftpumpe u. s. w. rein erhalten wird. Die entstandene Verbindung, welcher Hlasiwetz und Grabowski die Formel $C_9H_{10}O_4$ geben, ist eine wohlcharacterisirte Säure, welche sie als Umbellsäure bezeichnen. (Richtiger ist sie Hydroumbellsäure zu nennen.) Aus der Formel $C_9H_{10}O_4$ folgt nothwendig, dass die wahre Formel des Umbelliferons ein Polymeres der bisherigen, und zwar $C_9H_6O_3$ ist. Es findet dann die Bildung der Hydroumbellsäure durch die Gleichung

$$C_9H_6O_3 + H_2 + H_2O = C_9H_{10}O_4$$

und die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon durch Schmelzen mit Kali durch die Gleichung

$$C_9H_6O_3 + 5O = C_6H_6O_2 + 3CO_2$$

ihre ungezwungene Erklärung.

Auch die beim Schmelzen der Hydroumbellsäure mit Kali stattfindende Bildung von Resorcin erklärt sich leicht:

$$C_9H_{10}O_4 + 3O_2 = C_6H_6O_2 + 3CO_2 + 2H_2O.$$

Im Anschluss hieran erinnern Hlasiwetz und Grabowski zuerst daran, dass die neue Formel des Umbelliferons dasselbe in nahe Beziehung zum Cumarin und Aesculetin bringt:

$C_9H_6O_2$ Cumarin,
$C_9H_6O_3$ Umbelliferon,
$C_9H_6O_4$ Aesculetin.

Da die späteren Arbeiten von Tiemann und Lewy und von Tiemann und Reimer, welche die cumarinähnliche Natur des Umbelliferons zuerst sicher nachwiesen, und von denen unten die Rede sein

wird, eine Untersuchung von Perkin über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd fortsetzen und erweitern, so möge es gestattet sein, kurz auf die sogenannte Perkin'sche Reaction zurückzukommen.

Ursprünglich in der Absicht, die Untersuchungen von Cahours[1]) zu wiederholen, der versucht hatte, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd Cumarsäure darzustellen, analog der Bildung von Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Acetylchlorid, aber an Stelle dessen Acet-Salicylaldehyd

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\O\,.\,C_2H_3O\end{cases}$$

erhalten hatte, sowie die Versuche Barbier's[2]), der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd Acet-Salicylaldehyd gewonnen hatte, wandte Perkin, in der Meinung, dass die betreffende Reaktion leichter eintreten würde, den Natriumsalicylaldehyd an. An Stelle des erwarteten Acetsalicylaldehyds erhielt er jedoch Cumarin. Aus der Existenz der Verbindung des Acetsalicylaldehyds, den er durch Hinzufügen von Essigsäureanhydrid zu in Aether suspendirtem Natriumsalicylaldehyd gewann, mit Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\O\,.\,C_2H_3O\end{cases}\,.\,(C_2H_3O)_2O$$

wahrscheinlich:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OC_2H_3O)_2\\O\,.\,C_2H_3O\end{cases}$$

schloss er, dass die Cumarinbildung auf die Anwesenheit von Natriumacetat, das sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd gebildet haben musste, zurückzuführen sei. Er erhielt in der That dieselben Resultate, als er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess.

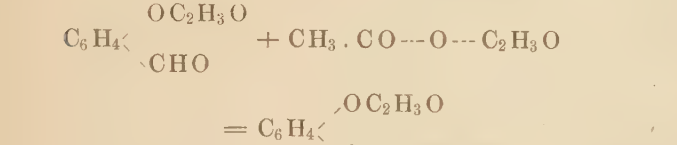
Den bei dieser Reaction stattfindenden Vorgang zu erklären, ist viel gestritten worden, und es sind noch heute die Meinungen darüber getheilt.

Infolge der von Fittig[3]) unternommenen Arbeiten scheint es, als ob das Medium für die Bildung eines Cumarins aus einem aromatischen Oxyaldehyd das Natriumsalz der angewandten Säure, hier der Essigsäure, sei und als ob das Säureanhydrid (Essigsäureanhydrid) hauptsächlich dazu verwandt werde, das Hydroxylwasserstoffatom des

[1]) Ann. chim. phys. (3) 52, 189, 192.
[2]) Compt. rend. 90, 37.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 97, 115; Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1436.

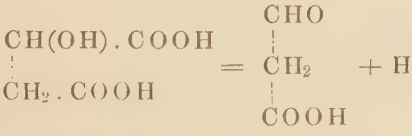
aromatischen Oxyaldehydes zu ersetzen, um nachher mit dem Hydroxyl der Carboxylgruppe als Essigsäure auszutreten.

Anders ist der Vorgang bei der Cumarinbildung mittelst der Perkin'schen Reaction nach Tiemann und Herzfeld[1]). Sie nehmen an, dass der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd gebildete Acetsalicylaldehyd mit einem anderen Molekül Essigsäureanhydrid nach folgender Gleichung reagire:



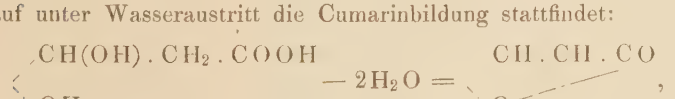
Das »gemischte Acetylanhydrid der Acetyl-*o*-cumarsäure« reagire dann mit Wasser unter Bildung von Acet-*o*-cumarsäure, aus welcher, wie sie experimetell bewiesen, unter Abspaltung von Essigsäure Cumarin entsteht.

Jetzt scheint man in den Mechanismus der Perkin'schen Reaction einen Einblick gewonnen zu haben, durch die von v. Pechmann[2]) aufgefundene schöne Synthese der Cumarine. Während die letztere (Einwirkung von Äepfelsäure auf Phenole in Gegenwart wasserentziehender Mittel), wie v. Pechmann wahrscheinlich gemacht hat, auf der intermediären Bildung des ersten Aldehyds der Malonsäure beruht:



und der entstandene Aldehyd auf das Phenol unter vorübergehender Bildung einer substituirten Milchsäure wirkt:

worauf unter Wasseraustritt die Cumarinbildung stattfindet:



kann man sich den Vorgang bei der Perkin'schen Reaction ganz analog vorstellen, nur, dass die Aldehydgruppe, welche bei der Con-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 284.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 929.

densation die Gruppe $\cdots CH(OH)-$ liefert, schon in dem aromatischen Oxyaldehyd enthalten ist:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + HCH_2 . COONa = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(OH) . CH_2 . COONa\end{cases}.$$

Das Essigsäureanhydrid wirkt nun auf das Phenolhydroxyl:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(OH) . CH_2 . COONa\end{cases} + (C_2H_3O)_2O = C_6H_4\begin{cases}O . C_2H_3O\\CH(OH) . CH_2 . COONa\end{cases} + C_2H_4O_2.$$

Die frei werdende Essigsäure wird von dem Natriumacetat infolge seiner Tendenz, wie das Kaliumsalz ein saures Acetat zu bilden, gebunden, und es wird das Acetyl mit der Gruppe —ONa als Natriumacetat abgespalten; zugleich entzieht das Natriumacetat oder das Essigsäureanhydrid der Seitenkette 1 Molekül Wasser und es bildet sich das Cumarin:

$$C_6H_4\begin{cases}O . C_2H_3O\\CH(OH) . CHH . COONa\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\text{—}\\CH : CH . CO\end{cases} + NaC_2H_3O_2 + H_2O.$$

Es wäre hiernach dem Natriumacetat und dem Essigsäureanhydrid nebenbei noch eine ähnliche Rolle zugewiesen, wie sie bei der v. Pechmann'schen Reaction die Schwefelsäure oder das Chlorzink spielt, und es wäre der eigentliche Träger der Reaction des Natriumacetat.

Dass das Cumarin in naher Beziehung zur Salicylsäure steht, ergiebt sich aus seiner Entstehung aus Salicylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaction, sowie daraus, dass es beim Schmelzen mit Kali direct Salicylsäure liefert. Aus seiner Bildung aus Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid leitete Perkin die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CO\\CO\end{cases}CH_3$$

ab, und betrachtete es als eine Verbindung von Acetyl mit dem Radical C_7H_3O, das er Diptyl nannte.

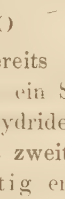
Fittig[1]) war der erste, der gegen diese Auffassungsweise auftrat und die zuerst von Strecker[2]) aufgestellte Formel begründete und vertheidigte. Es ist dies die noch heute geltende:

Perkin[3]) hatte sich bereits früher gegen eine solche Ansicht erklärt, wonach das Cumarin ein Säureanhydrid ist, weil es erstens im Gegensatz zu anderen Anhydriden sich nur schwierig in *o*-Cumarsäure überführen lässt, und es zweitens kein Amid liefert.

Diesen Einwand hat Fittig endgültig beseitigt, indem er nachgewiesen hat, dass es zwei Arten von Säureanhydriden giebt:

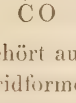
1. Eigentliche Anhydride, z. B.

und 2. Lactone, wie z. B. der aus γ-Oxynormalvaleriansäure durch Wasseraustritt entstehende Körper:



Zu letzterer Kategorie gehört auch das Cumarin. Gerade das, was Perkin gegen eine Anhydridformel des Cumarins sprechen liess, nämlich die grosse Beständigkeit des Cumarins, ist das Characteristische der Lactone. Dieselbe wird naturgemäss bei Gliedern der aromatischen Reihe noch mehr, als bei denen der aliphatischen Reihe ausgesprochen sein.

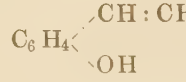
Die Perkin'sche Auffassung des Cumarins als Acetyl-Diptyl ist jedenfalls zu verwerfen, weil, wie Bäsecke[4]) bemerkt, die aus Cumarin erhaltene *o*-Cumarsäure, welcher Perkin die Formel



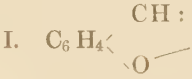
[1]) Ann. Chem. Pharm. 153, 358.
[2]) Lehrb. d. org. Chem. 5. Auflage (1869), 365.
[3]) Journ. Chem. Soc. Lond. 1869, 192.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 154, 84.

giebt, beim Schmelzen mit Kali neben Essigsäure Salicylsäure liefert, während dieses Schema Benzoësäure und Essigsäure erwarten lässt. Dazu kommt noch die Fähigkeit der *o*-Cumarsäure, wie die Zimmtsäure direct Wasserstoff zu addiren.

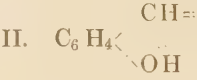
Lässt man die Analogie mit der Zimmtsäure gelten, so folgt für *o*-Cumarsäure:



und für Cumarin entweder



oder



da der Austritt von 1 Molekül Wasser aus der *o*-Cumarsäure ohne Zweifel in der Art geschieht, dass das Carboxylhydroxyl abgespalten wird.

Die Unrichtigkeit von II., welcher Bäsecke den Vorzug giebt, ist nach Schiff[1]) evident, da Cumarin mit Eisenchlorid keine Phenolreaction giebt (was aber nicht als Beweis gelten kann, da *o*-Cumarsäure mit Eisenchlorid auch keine Farbenreaction liefert), und vor allem die Nichtexistenz eines Acetcumarins die Abwesenheit eines Phenolhydroxyls unbedingt darthut[2]).

Es bleibt nur I., gegen welche in der That ein Einwand nicht gemacht werden kann. Dass die alte Perkin'sche Formel falsch sei, folgt übrigens nach Schiff auch daraus, dass Cumarin mit Jod und Kaliumhydrat kein Jodoform bildet, wie es nach Lieben alle Körper thun, welche die Gruppe $CH^3 . CO . C$--- enthalten.

Die lactonartige Natur des Cumarins nachzuweisen, unternahm Fittig in Gemeinschaft mit Ebert eine eingehende Untersuchung desselben[3]), nachdem bereits Perkin[4]) eine Arbeit über denselben Gegenstand publicirt hatte, welche eine Arbeit dieses Autors, die er schon 1877 veröffentlicht hatte, ergänzt.

Die in diesen Arbeiten gewonnenen Resultate stehen mit der Fittig-Strecker'schen Formel für das Cumarin im Einklang. Im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. V, 665.

[2]) Kolbe giebt nichtsdestoweniger in seinem »Kurzen Lehrbuch d. organ. Ch.« 1883, Seite 537 dem Cumarin die Formel $(CH, C_6H_4OH)''C . CO$, die mit derjenigen von Bäsecke übereinstimmt.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 139.

[4]) Journ. Chem. Soc. London 1881, 409.

folgenden wird auf diese Arbeiten noch mehrmals zurückzukommen sein, weshalb ich sie hier nur erwähne.

Die Constitution des Umbelliferons kann jetzt wie die des Cumarins als festgestellt erachtet werden. Es hat die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CO & (1)\\ -O- & (2).\\ OH & (4)\end{cases}$$

Das Vorhandensein eines freien Phenolhydroxyls haben zuerst Tiemann und Lewy[1]) dargethan, indem sie auf β-Resorcylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liessen. Der erhaltene, bei 140° schmelzende Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$ ist zu betrachten als ein acetylirtes Umbelliferon, $C_9H_5(C_2H_3O)O_3$. Da nun die genannten Forscher selbst bei vorsichtigem Verseifen desselben einen Körper erhielten, der, ohne zu schmelzen, schon bei 200° Zersetzung erleidet, so standen sie vorläufig an, letztere durch Verseifung der Acetverbindung erhaltene Substanz als Umbelliferon anzusprechen. Da dieselbe aber unzweifelhaft sich dem Umbelliferon analog verhielt (Fluorescenz der Lösung etc.), so bezeichneten sie dieselbe als β-Umbelliferon und die nach der Perkin'schen Reaction aus Resorcin erhaltene Substanz als β-Acetumbelliferon. Als es nun Tiemann und Reimer[2]) gelang, durch Acetylirung des aus Galbanum gewonnenen Umbelliferons ein mit β-Acetumbelliferon völlig identisches Product zu erhalten, trugen sie kein Bedenken mehr, das Umbelliferon als ein Oxycumarin anzusprechen.

Der Grund, weshalb Tiemann und Lewy ein bei 200° sich bereits zersetzendes Product gewonnen haben, liegt in der leichten Veränderlichkeit des Umbelliferons mit Alkalien. Die Einwirkung von Alkalien auf Acetumbelliferon vermag nacheinander folgende Körper zu liefern:

Acetumbelliferon,	$C_{11}H_8O_4$,
Umbelliferon,	$C_9H_6O_3$,
Umbellsäure,	$C_9H_8O_4$,
Resorcin,	$C_6H_6O_2$.

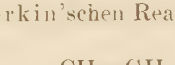
Es hat also Tiemann und Lewy ohne Zweifel ein unreines Umbelliferon vorgelegen. In der That ist es schliesslich Posen[3]) gelungen, durch sehr vorsichtige Verseifung des synthetischen Acetumbelliferons ein Umbelliferon vom Schmelzpunkt 224° zu erhalten, das sich als absolut identisch mit dem aus Umbelliferenharzen erhaltenen erwies.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 2216.

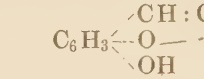
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 993. Uebrigens ist Acetumbelliferon zuerst von Hlasiwetz, Ber. d. d. chem. Ges. IV, 550, erhalten worden.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 2744.

Ist somit durch die Existenz einer Monacet-, sowie einer Monomethylverbindung, die ebenfalls von Tiemann und Reimer erhalten wurde, das Vorhandensein eines Phenolhydroxyls unzweideutig erwiesen, so folgt aus der Bildung des Acetumbelliferons aus β-Resorcylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaction das Vorhandensein der Cumaringruppe



in dem Umbelliferon, so dass seine Zusammensetzung ohne Zweifel in der Formel



ihren Ausdruck findet.

Da nun das Resorcin als m-Dioxybenzol aufzufassen ist, befindet sich im Umbelliferon das Hydroxyl in Meta-Stellung zu dem am Benzolkern haftenden Sauerstoffatom. Da ferner die (anhydridartige) Lactoncondensation nur bei o-Oxysäuren statt hat (z. B. liefert die aus p-Oxybenzaldehyd nach Perkin's Reaction erhaltene Acet-p-cumarsäure kein anhydridartiges Condensationsproduct[1]),) so ergiebt sich die relative Stellung der dem Benzolkern eingefügten Gruppen zu

$$(CH:CH.CO):O:OH = 1:2:4.^{2})$$

Eine willkommene Bestätigung findet die Formel des Umbelliferons durch die Synthese desselben aus Resorcin mittelst der v. Pechmann'schen Reaction.

Mit der jetzt wohl allgemein angenommenen Formel des Umbelliferons lässt sich auch unschwer eine auffällige Verschiedenheit desselben vom Cumarin erklären. Während das Cumarin Alkalien gegenüber sehr stabil ist und erst beim Kochen von denselben aufgenommen wird, löst sich Umbelliferon äusserst leicht darin schon in der Kälte, eine Folge von dem Vorhandensein eines Phenolhydroxyls.

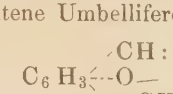
Es waren Tiemann und Reimer[3]), welche zuerst bewiesen, dass das Umbelliferon, wie überhaupt alle Phenole, das Verhalten eines aromatischen Kohlenwasserstoffs annimmt, wenn man den

[1]) Tiemann und Lewy, a. a. O.

[2]) Es möge hier erwähnt werden, dass schon Hlasiwetz und Grabowski die Vermuthung ausgesprochen haben, dass Cumarin und Umbelliferon analoge Zusammensetzung haben. Nach den Untersuchungen von Schiff über das Aesculetin (Ber. d. d. chem. Ges. IV, 472) scheint Hlasiwetz jedoch eine von der des Cumarins verschiedene, aber der Schiff'schen Aesculetinformel analoge für das Umbelliferon anzunehmen, auf die näher einzugehen zwecklos erscheint.

[3]) a. a. O.

Wasserstoff des Phenolhydroxyls (oder der Phenolhydroxyle, wie beim Aesculetin[1])) durch Alkyle ersetzt. Daher zeigt der von Tiemann und Reimer durch Einwirkung von Kaliummethylat und Jodmethyl auf Umbelliferon erhaltene Umbelliferonmethyläther



genau das Verhalten des Cumarins. Wie dieses löst er sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien ist er so gut wie unlöslich; beim Kochen wird er aber leicht gelöst, und es kann diese Lösung stundenlang gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt: Säuren fällen immer wieder den unveränderten Aether. Auch giebt er beim Erhitzen viel leichter und intensiver als Umbelliferon Cumaringeruch. Mit Recht kann man erst die Umbelliferonalkyläther dem Cumarin an die Seite stellen.

4. Ueber die Isomerien in der Reihe der alkylirten *o*-Cumarsäuren.

Bei seinen schönen Arbeiten über das Cumarin[2]) machte Perkin die eigenthümliche Beobachtung, dass man bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Cumarin eine Methyl-*o*-cumarsäure erhält, welche von der aus Methylsalicylaldehyd durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltenen in ihren Eigenschaften total verschieden ist. Perkin nennt erstere Säure, welche den niedrigeren Schmelzpunkt zeigt, α-Methyl-*o*-cumarsäure, letztere β-Methyl-*o*-cumarsäure. Beide Säuren zeigen der Analyse zufolge die gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_3$. Die merkwürdigste Beobachtung hierbei ist die, dass die α-Methyl-*o*-cumarsäure, wenn sie längere Zeit im Schmelzen erhalten wird, in die höher schmelzende β-Säure übergeht. Ein gleiches erfolgt, wenn die α-Säure längere Zeit mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird. Ja, es bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl (1 Mol.) und Natriummethylat (2 Mol.) auf Cumarin keine Spur der α-Säure, sobald die Temperatur oder die Länge der Einwirkung eine bestimmte Grenze übersteigt, sondern alsdann nur die β-Säure.

Wie im experimentellen Theile dieser Arbeit gezeigt werden soll, zeigt der Umbelliferonmethyl- und -äthyläther ein gleiches Verhalten. Wie schon hier erwähnt sei, hat sich gezeigt, dass bei dem Erhitzen von Umbelliferonmethyläther mit 1 Molekül Natrium, in Methylalkohol

[1]) Tiemann und Will, Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2075; Will, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2106.

[2]) Journ. Chem. Soc. London 1877, 414, 417; 1881, 409.

gelöst, und 1 Molekül Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mitunter keine Spur der niedriger schmelzenden Säure gebildet wird, dass dieselbe am leichtesten erhalten wird, wenn man die Reaction in der Kälte vor sich gehen lässt.

Es ist somit evident, dass z. B. die α-Methyl-o-cumarsäure nur ein ephemeres Zwischenproduct bei der Darstellung der β-Methyl-o-cumarsäure ist.

Schon im Jahre 1875 hatte Williamson[1]) aus Cumarin durch Kochen mit verdünntem Alkali die Alkalisalze zweier verschiedener Säuren erhalten, je nach der Temperatur, bei welcher die Reaction erfolgte.

Perkin suchte die Isomerie der α- und β-Methyl-o-cumarsäure anfangs zu erklären, indem er sie verglich mit der von Fumar- und Maleïnsäure.

Nach Fittig ist die Isomerie dieser letzteren beiden Säuren durch folgende Formeln zu erklären:

Maleïnsäure	Fumarsäure
$CH_2 . COOH$	$CH . COOH$
$\vdots$	$\vdots$
$\equiv C . COOH$	$CH . COOH$

Bekanntlich geht die Maleïnsäure beim Erhitzen in Fumarsäure über, die dann bei noch höherer Temperatur Maleïnsäureanhydrid liefert.

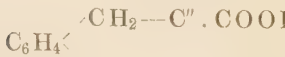
Aehnlich geht die α-Methyl-o-Cumarsäure beim längeren Erhitzen in β-Methyl-o-cumarsäure über. Da nun nach Williamson's Arbeiten die Existenz einer α- und β-o-Cumarsäure anzunehmen ist, welch' letztere als die stabilere Verbindung der beiden Säuren sich endgültig bilden muss, so muss man annehmen, dass die Anhydrisirung, d. h. die Bildung von Cumarin nur aus der β-o-Cumarsäure erfolgt.

Es würden daher bei allen Cumarsäuren entsprechen:

die α-Säure der Maleïnsäure,
die β-Säure der Fumarsäure und
das Cumarin dem Maleïnsäureanhydrid,

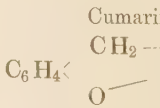
und es würden die entsprechenden Formeln sein:

α-o-Cumarsäure



β-o-Cumarsäure

Cumarin

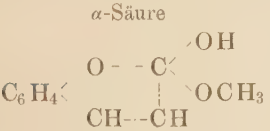


[1]) Journ. Chem. Soc. London XXVIII, 852.

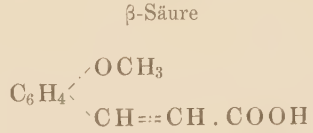
Man sieht aus diesen Formeln, zu welchen Consequenzen man gelangt, wenn man die isomeren Cumarsäuren in eine Linie mit Fumar- und Maleïnsäure stellt. Daher weist auch Perkin selbst bald auf die Unwahrscheinlichkeit hin, dass die isomeren Methyl-*o*-cumarsäuren der Fumar- und Maleïnsäure entsprechend constituirt aufzufassen seien, gleichgültig, ob man für letztere die Fittig'schen Formeln gelten lässt, oder nicht. Lässt man diese Formeln zu, so ist nicht einzusehen, dass, wenn die Gruppe —CH=CH— der stabilen Verbindung (Fumarsäure, β-Säure) zukommt, diese nachher wieder in ein Derivat der labilen Verbindung (Maleïnsäureanhydrid, Cumarin) übergehen soll. Ausserdem zeigt aber der Versuch, dass die Parallele zwischen den *o*-Cumarsäuren und der Fumar- und Maleïnsäure ungerechtfertigt ist. Nach Fittig und Ebert[1]) geben die isomeren α- und β-Methyl-*o*-cumarsäuren dasselbe Dibromid, wenn man die berechnete Menge Brom auf ihre Schwefelkohlenstofflösung wirken lässt, und nicht, wie Perkin[2]) angiebt, verschiedene Dibromide. Da man nun bei einer Bromirung in Schwefelkohlenstofflösung nicht gut annehmen kann, dass die hierbei etwa auftretende geringe Wärmemenge ausreiche, die α-Säure in die β-Säure überzuführen, so folgt, dass die Isomerie der α- und β-*o*-Cumarsäuren nicht auf eine verschiedene Lagerung der Atome in der Gruppe —C_2H_2— zurückzuführen ist, wie man es vielleicht bei der Fumar- und Maleïnsäure annehmen kann. Perkin[3]) sagt daher, dass die betreffenden Isomerien durch keine Art einer heute gebräuchlichen Constitutionsformel erklärt werden können. Daraus, dass die Schmelzpunkte, bezüglich Siedepunkte, sowie die specifischen Gewichte der α-Verbindungen niedriger liegen, bezüglich kleiner sind, als die der β-Verbindungen, folgert Perkin[4]): »These facts would seem to indicate that in the α-compounds the groups, or some of them, contained in the molecules are farther apart than in the latter β-compounds.«

In der That kann man nach Michael[5]) die Isomerie der α- und β-Methyl-*o*-cumarsäure durch folgende Formeln wiedergeben:

α-Säure



β-Säure



[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 159.
[2]) Journ. Chem. Soc. London 1877, 388.
[3]) Journ. Chem. Soc. London 1881, 442.
[4]) Journ. Chem. Soc. London 1881, 444.
[5]) Amer. Chem. Journ. 5, 94.

Hieraus würde sich auch leicht erklären, warum man die der α-Methyl-*o*-cumarsäure entsprechende α-*o*-Cumarsäure trotz vieler Versuche nicht aus ihren Salzen hat isoliren können. Ist es doch bekannt, dass Körper, welche die Gruppe $=C<^{OH}_{OH}$ enthalten, im allgemeinen nicht beständig sind, wohl aber solche, die in dieser ein Hydroxylwasserstoffatom durch Alkyl ersetzt enthalten.

Andrerseits liessen sich obige Isomeren vielleicht auch durch die van't Hoff'sche Hypothese erklären.

Bis jetzt fehlt es aber an irgend welchen Thatsachen, um sich definitiv für eine der angeführten Erklärungsweisen entscheiden zu können.

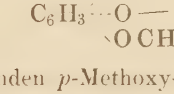
II. Experimenteller Theil.

1. Ueber die isomeren Umbelliferondialkyläthersäuren (Dialkylumbellsäuren).

Wie in dem geschichtlichen Theil dieser Arbeit dargethan wurde, ist das Umbelliferon als ein *m*-Oxycumarin aufzufassen, und es zeigt erst ein alkylirtes Umbelliferon das Verhalten des Cumarins.

Wie Perkin gezeigt hat, addirt das Cumarin die Elemente des Methyläthers, $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, wenn man das durch Eindampfen von 1 Molekül Cumarin und 2 Molekülen Natriumhydrat erhaltene Product mit Jodmethyl digerirt. Lässt man die Reaction nur 3 Stunden bei 100° vor sich gehen, so erhält man den *α*-Methyl-*o*-cumarsäuremethylester vom Sdp. 275°, welcher beim Verseifen die bei 88 — 89° schmelzende *α*-Methyl-*o*-cumarsäure liefert. Digerirt man aber längere Zeit bei 150°, so erhält man einen Methylester, der beim Verseifen die bei 182—183° schmelzende *β*-Methyl-*o*-cumarsäure liefert.

Tiemann und Will[1]) versuchten nun, auf analoge Weise aus dem von Tiemann und Reimer[2]) dargestellten Umbelliferonmethyläther,



zu den correspondirenden *p*-Methoxy-*o*-cumarsäuren zu gelangen.

Zu dem Ende verdampft man 1 Molekül Umbelliferonmethyläther mit einer Lösung von 2 Molekülen Natriumhydrat zur Trockne und digerirt den in Methylalkohol aufgenommenen Rückstand in einem geschlossenen Gefäss während 3 Stunden bei 100° mit 2 Molekülen Jodmethyl. Nach Zusatz von Wasser zu dem neutralen Reactionsproduct wird der Methylalkohol verjagt und die schwach alkalisch gemachte Masse mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein allmählich erstarrendes Oel, welches man durch Destillation reinigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2079.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 993.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der bei der Destillation übergehende Körper bei 87°. Es ist dies der

β-Umbelliferondimethyläthersäuremethylester,

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOCH_3\ ^{1})\\(OCH_3)_2\end{cases}.$$

Derselbe lässt sich leicht verseifen und giebt die bei 183—184° schmelzende

β-Umbelliferondimethyläthersäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOH\\(OCH_3)_2\end{cases}.$$

Es gelang nicht, unter den bei Einwirkung von Jodmethyl und Natriumhydrat in methylalkoholischer Lösung auf Umbelliferonmethyläther Isomere obiger Verbindungen aufzufinden. Da aber nach den Versuchen von Tiemann und Will die von Perkin erhaltene α-Methyl-*o*-cumarsäure sich durchaus als chemisches Individuum verhielt, und nicht etwa wie eine durch Cumarin verunreinigte β-Methyl-*o*-cumarsäure, so war es wahrscheinlich, dass auch aus dem Umbelliferonmethyläther unter gewissen Bedingungen eine mit der β-Umbelliferondimethyläthersäure isomere Säure erhalten werden könnte.

Auf Veranlassung des Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will unternahm ich diese Untersuchung.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, an dieser Stelle Hrn. Apotheker Heinr. Born meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir bei der Beschaffung des zu einem grossen Theil dieser Arbeit nothwendigen Rohmaterials (Galbanumharz) behülflich war.

α-Umbelliferondimethyläthersäure,

$$\alpha\text{-}C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOH & (1)\\OCH_3 & (2).\\OCH_3 & (4)\end{cases}$$

Anfänglich wurde diese Säure nach der von Fittig und Ebert[2]) beim Cumarin zur Darstellung der α-Aethyl-*o*-cumarsäure angewandten Methode dargestellt. Es wurden 10 g (1 Mol.) Umbelliferonmethyläther in Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 2.6 g (1 Mol.)

[1]) Der von Tiemann und Will gegebenen Beschreibung dieses Körpers ist noch hinzuzufügen, dass derselbe mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 142.

Natrium in Methylalkohol und 8 g (1 Mol.) Jodmethyl gesetzt. Es wurde dann auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler 3—4 Stunden erhitzt. Alsdann wird nach Zusatz von etwas Wasser der Methylalkohol auf dem Wasserbade verjagt und von der ausgeschiedenen bräunlichen Masse (unzersetzter Aether) abfiltrirt. Die wässrige Lösung wird mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der geringe Mengen neutraler Substanz entfernt und hierauf in der Kälte mit Salzsäure gefällt. Die abgeschiedene, undeutlich krystallinische, schwach bräunliche Masse wird mit Baryumcarbonat und Wasser so lange gekocht, als noch Säure in Lösung geht. Man concentrirt alsdann die Lösung des Baryumsalzes und fällt dieselbe mit Salzsäure. Die erhaltene, jetzt nur noch schwach gefärbte Säure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus ganz verdünntem Alkohol gereinigt.

Sie krystallisirt in grossen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 138°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Analyse.

0.2326 g Substanz gaben 0.5424 g CO_2 und 0.1216 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.59 pCt.
H_{12}	12	5.77	5.81 »
O_4	64	30.77	— »
	208	100.00	

Das oben angegebene Verfahren zur Darstellung der α-Säure ist zeitraubend und unterliegt manchen Schwierigkeiten. Vor allem ist jeder Ueberschuss an Jodmethyl zu vermeiden. Trotzdem ist mitunter keine Spur von α-Säure, sondern nur die bei 183° schmelzende β-Säure zu erhalten, wahrscheinlich, weil die Temperatur des Wasserbades Schwankungen ausgesetzt ist und vielleicht zuweilen eine bestimmte Grenze überschreitet, jenseits welcher die α-Säure bereits in die β-Säure übergeht.

Es hat sich schliesslich folgendes Verfahren als sicher und ziemlich leicht zum Ziele führend bewährt.

Es werden etwa 4 g Kaliumhydrat in ungefähr 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit der erkalteten Lösung 5 g Umbelliferonmethyläther, sowie etwa 10 g Jodmethyl in ein Rohr eingeschlossen. Darauf wird der Aether durch andauerndes Schütteln in Lösung gebracht und das Rohr 12—18 Stunden der Ruhe überlassen. Nach

Verlauf dieser Zeit hat sich gewöhnlich etwas Jodkalium abgeschieden. Den Röhreninhalt verdampft man auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und sorgfältig zerkleinert. Die erhaltene ölige Masse wird sodann mit Natriumbicarbonat und Wasser verrieben, so lange noch eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Die Filtrate werden unter beständigem Umrühren mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine braune schmierige Masse abscheidet, die nach Verlauf einiger Minuten fest wird und sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt. Die abfiltrirte Masse wird mit verdünnter Sodalösung verrieben. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure eine bräunliche krystallinische Fällung aus, die, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus verdünntem Alkohol bei 138° schmilzt und reine α-Säure ist. Da bei diesem Verfahren ganz in der Kälte gearbeitet wird, ist die Bildung der isomeren β-Säure ausgeschlossen. Schwierigkeiten macht nur, die unreine braune Säure von geringen Mengen unzersetzten Aethers zu trennen. Vom Cumarin ist durch Fittig und Ebert's Arbeit bekannt, dass es in Alkalien und Alkalicarbonaten nicht ganz unlöslich ist. Ebenso ist der Umbelliferonmethyläther in letzteren Lösungen nicht ganz unlöslich, was man sofort erkennen kann, wenn man denselben mit Alkali einige Zeit stehen lässt. Die alkalische Lösung zeigt alsdann ganz deutlich blaue Fluorescenz. Der einfachste Weg der Trennung ist der, die unreine Säure mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol zu waschen, oder aber zuerst aus Benzol umzukrystallisiren, in welchen beiden Lösungsmitteln der Aether leichter löslich ist als die α-Säure. Ganz rein erhält man sie, wenn man die unreine Säure mit Baryum- oder Calciumcarbonat und Wasser kocht. Aus der Lösung fällt Salzsäure ein weisses krystallinisches Pulver, das bereits nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 138° schmilzt.

0.5 g dieser Säure wurden in einem Reagenzrohr geschmolzen (das anfangs farblose Oel wurde bald gelb und schliesslich braun) und einige Minuten im Sieden erhalten, wobei eine Kohlensäureentwicklung zu bemerken war. Die erkaltete braune Masse wurde mit Natriumcarbonatlösung gekocht und aus dem Filtrate mit Salzsäure eine Säure in weissen Flocken gefällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 183° schmolz. Dieselbe war identisch mit der nach der Vorschrift von Tiemann und Will dargestellten β-Umbelliferondimethyläthersäure.

Es zeigt hiernach auch die α-Umbelliferondimethyläthersäure genau das Verhalten der α-Methyl-o-cumarsäure, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die stabilere β-Säure überzugehen.

α-Umbelliferondimethyläthersaures Baryum,

$(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba + 2H_2O$.

Dasselbe bildet prachtvolle, schwach röthlich gefärbte, concentrisch gruppirte Nadeln. Es wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat und Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zur Syrupsconsistenz und Versetzen mit absolutem Alkohol.

Analyse[1]).

0.6104 g Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0.0442 g H_2O und 0.1997 g $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.14	7.24 pCt.
Ba	23.30	22.75 »

α-Umbelliferondimethyläthersaures Calcium,

$(C_{11}H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$.

Wie das Baryumsalz mit Hülfe von Calciumcarbonat dargestellt. Weisse Krystallmasse.

Analyse.

0.3644 g des lufttrocknen Salzes gaben, bei 100° getrocknet, 0.0266 g H_2O und und 0.0732 g $CaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.35	7.30 pCt.
Ca	8.17	8.04 »

Verhalten der α- und β-Säure beim Behandeln mit Natriumamalgam.

Je 5 g der α- und der β-Säure wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss (30 g) 6procentigen Natriumamalgams digerirt. Aus der vom Quecksilber abgegossenen und filtrirten Lösung fällte Salzsäure in beiden Fällen eine weisse, krystallinische Masse, welche durch Kochen mit Barytwasser gelöst wurde. Nach dem Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wurde die Lösung des Baryumsalzes concentrirt und alsdann wieder mit Salzsäure versetzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Wasser wurde eine Säure in kleinen weissen, bei 105° schmelzenden

[1]) Das Salz werde nicht absolut lufttrocken erhalten. Auf das bei 100° getrocknete Salz bezogen, berechnen sich

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.90	24.53 pCt.

Krystallen erhalten, deren Analyse zeigte, dass die α- und β-Umbelliferondimethyläthersäure glatt 2 Atome Wasserstoff addirt hatten und dass

o-p-Dimethoxyphenylpropionsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2 . CH_2 . COOH & (1)\\ OCH_3 & (2),\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$$

gebildet war.

Analyse.

I. 0.2647 g Substanz gaben 0.1613 g H_2O und 0.6161 g CO_2.

II. 0.2940 g Substanz gaben 0.1721 g H_2O und 0.6748 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$		Gefunden I.	II.
C_{11}	132	62.86	63.48	62.59 pCt.
H_{14}	14	6.67	6.77	6.50 »
O_4	64	30.47	—	— »
	210	100.00.		

Die Säure ist in kaltem Wasser etwas, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Sowohl bei Anwendung von α-, als auch von β-Umbelliferondimethyläthersäure verlief die Wasserstoffaddition in durchaus gleicher Weise und die aus beiden erhaltenen Säuren waren in nichts von einander verschieden.

Verhalten der α- und β-Umbelliferondimethyläthersäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Je 3 g der beiden Säuren wurden in wenig Natriumcarbonat gelöst, die Lösung auf $^1/_2$ Liter verdünnt und dazu in der Kälte unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 6 g Kaliumpermanganat gesetzt. Es tritt sehr schnell Entfärbung ein. Wenn alles Permanganat verbraucht ist, wird von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und dieser mit Alkohol gekocht. Der auf ein kleines Volumen eingeengte alkoholische Auszug lässt auf Zusatz von Wasser eine blättrig-krystallinische, weisse Substanz fallen, die leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden kann. Sie bildet prachtvolle, bei 68° schmelzende Blättchen, die sich in allen Eigenschaften als identisch erwiesen mit dem von Tiemann und Parrisius [1]) aus β-Resorcylaldehyd dargestellten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 2370.

β-Dimethylresorcylaldehyd,

$$C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ OCH_3 & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$$

Beide isomere Säuren lieferten auch hier gleich leicht denselben Aldehyd.

Die Darstellung desselben lässt sich bedeutend vereinfachen, indem man die lästige Filtration der den Braunstein und den Aldehyd suspendirt haltenden Flüssigkeit umgeht. Man versetzt dieselbe in der Kälte mit soviel Salzsäure, bis der Braunstein gelöst ist. Der ungelöst gebliebene Aldehyd lässt sich alsdann leicht von der Mangantetrachloridlösung abfiltriren. Dieser so gebildete Aldehyd, welcher mit saurem Natriumsulfit eine krystallinische Doppelverbindung liefert und eine ammoniakalische Silberlösung (nach etwa halbstündigem Kochen im Wasserbade) unter Spiegelbildung reducirt, lässt sich leicht weiter oxydiren. Man suspendirt ihn zu dem Ende in Wasser, das man auf 60—70° erhitzt und fügt eine 60° warme Lösung von Kaliumpermanganat hinzu (auf 1 g Aldehyd 0.64 g $KMnO_4$).

Nach dem Abfiltriren des Braunsteins wird die Lösung stark eingedampft. Salzsäure scheidet alsdann ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches sofort eine einheitliche Substanz darstellt. Es schmilzt bei 108° und ist identisch mit der von Tiemann und Parrisius dargestellten

β-Dimethylresorcylsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OCH_3 & (2).\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$$

Umbelliferonäthyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CO & (1)\\ O & (2).\\ OC_2H_5 & (4)\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Molekül (25 g) Umbelliferon und 1 Molekül (8.65 g) Kaliumhydrat, das man zuvor in Alkohol gelöst hat, in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül (30 g) Jodäthyl 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler. Es ist alsdann neutrale Reaction eingetreten und die Fluorescenz der alkalischen Umbelliferonlösung verschwunden. Man destillirt den Alkohol zum grössten Theil ab und giesst die Lösung unter beständigem Umrühren in Wasser. Nach einiger Zeit filtrirt man die ausgeschiedene bräunliche Krystallmasse ab. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren erhält man die Substanz in prachtvollen, gewöhnlich schwach röthlich gefärbten Krystallblättchen, welche bei 88° zu einer farblosen Flüssigkeit

schmelzen und hierbei den eigenthümlichen Geruch des Cumarins geben. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Analyse zeigte, dass in der That Umbelliferonäthyläther gebildet war.

Analyse.

0.2052 g Substanz gaben 0.5180 g CO_2 und 0.1008 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$		Gefunden
C_{11}	132	69.48	68.86 pCt.
H_{10}	10	5.26	5.45 »
O_3	48	25.26	— »
	190	100.00.	

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, und aus dieser Lösung wird sie durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie in der Kälte fast unlöslich; beim Kochen löst sie sich jedoch, wird aber durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Wie aus dem entsprechenden Methyläther, lassen sich auch aus Umbelliferonäthyläther durch Einwirkung von Alkali und Jodäthyl zwei isomere Säuren gewinnen.

α-Umbelliferondiäthyläthersäure,

$$\alpha\text{-}C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOH & (1)\\ O\,C_2H_5 & (2)\\ O\,C_2H_5 & (4)\end{cases}.$$

Ihre Darstellung geschieht genau wie die der entsprechenden Dimethyläthersäure. Man wendet auf 5 g Umbelliferonäthyläther etwa 4 g Kaliumhydrat und 10 g Jodäthyl an, wenn man die Reaction in der Kälte vor sich gehen lässt. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verbindung nicht leicht in die isomere, unten zu beschreibende, isomere β-Säure übergeht. Ihre Darstellung lässt sich daher leicht ausführen, wenn man 1 Molekül Umbelliferonäthyläther mit 1 Molekül Natrium, das man zuvor in Alkohol gelöst hat und 1 Molekül Jodäthyl längere Zeit im Rohr bei 100° digerirt.

Die Säure lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden, gewöhnlich schwach gelb gefärbten Blättchen gewinnen, die bei 106.5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse.

0.2016 g Substanz gaben 0.4912 g CO_2 und 0.1290 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	66.10	66.44 pCt.
H_{16}	16	6.78	7.11 »
O_4	64	27.12	— »
	236	100.00	

β-Umbelliferondiäthyläthersäure,

$$\beta\text{-}C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOH & (1)\\ OC_2H_5 & (2)\\ OC_2H_5 & (4)\end{cases}.$$

Es wurden 2.5 g Natrium in Aethylalkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g Umbelliferonäthyläther und einem kleinen Ueberschuss von Jodäthyl (9 g) im Rohr 6 Stunden bei 150° digerirt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene harte, braune Masse wird mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht, bis keine Säure mehr in Lösung geht. Aus der Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie glänzende weisse Krystalle vom Schmp. 200°, deren Analyse folgende Zahlen ergab.

Analyse.

0.1819 g Substanz gaben 0.4423 g CO_2 und 0.1179 g H_2O.

	Berechnet für $H_{13}H_{16}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	66.10	66.31 pCt.
H_{16}	16	6.78	7.20 »
O_4	64	27.12	— »
	236	100.00.	

Die β-Umbelliferondiäthyläthersäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; von Aether wird sie leicht aufgenommen. In Alkohol löst sie sich schwerer als die isomere α-Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung mit gelber Farbe.

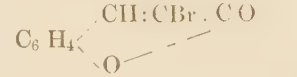
Sie wurde auch aus der α-Säure erhalten. Letztere wurde in einem Reagenzglas zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit im lebhaften Sieden erhalten. Auch hier fand theilweise Zersetzung statt, wie an der auftretenden Kohlensäureentwicklung zu erkennen war. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu glänzenden Tafeln, die in Natronlauge durch Kochen gelöst, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder in weissen Flocken gefällt wurden. Bereits nach zwei-

maligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte sie den Schmp. 200°. Es war also in der That die Umwandlung der bei 106.5° schmelzenden α-Säure in die β-Säure erfolgt.

2. Einwirkung von Brom auf die Umbelliferonalkyläther.

Wie Perkin[1]) gezeigt hat, verbindet sich Cumarin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, direct mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid:

das leicht 1 Molekül Bromwasserstoff verliert und in α-Monobromcumarin:



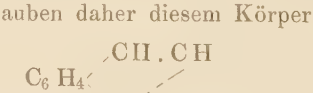
übergeht.

Durch weitere Behandlung mit Kali entsteht aus letzterer Verbindung durch Bromwasserstoffabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_6O_3$, die er Cumarilsäure nennt, und welche Beilstein[2]) als *o*-Oxyphenylpropiolsäure

auffasst.

Fittig und Ebert[3]) zeigten nun, dass diese Formel falsch ist, dass die Cumarilsäure vielmehr eine eigentümliche Constitution, nämlich

besitzt, also zugleich Säure und γ-Lacton ist, da sie, mit Kalk destillirt, ein Styrol, Cumaron genannt, liefert, das in Alkali unlöslich, also kein Phenol ist; sie glauben daher diesem Körper die Formel



geben zu müssen.

Es wurde nun versucht, ausgehend von dem Umbelliferon-methyläther und -äthyläther zu analogen Verbindungen zu gelangen, um nachzuweisen, dass die Umbelliferonalkyläther auch in ihrem Verhalten gegen Brom dem Cumarin vollständig entsprechen.

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1870, 360, 1871, 37.
[2]) Handbuch d. org. Chem., S. 1500.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 162.

Monobromumbelliferon-methyläther,

Man erhält diese Verbindung sehr leicht in folgender Weise. 5 g des feingepulverten Umbelliferonmethyläthers werden in etwa 1 Liter Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der Lösung allmählich in der Kälte und unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Brom in Schwefelkohlenstoff gesetzt. Anfangs tritt schnelle Entfärbung ein, später erfolgt dieselbe sehr langsam. Man lässt alsdann 12 Stunden stehen und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen. Es gelang nicht, aus dem Rückstand ein dem Perkin'schen Cumarinbromid entsprechendes Produkt zu isoliren. Dieser Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Schon während des Filtrirens schied sich die neue Verbindung krystallisirt ab. Sie wurde so in prachtvollen, langen weissen Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 154—154.5° zeigten.

Analyse.

I. 0.2335 g Substanz gaben 0.1718 g AgBr.

II. 0.2366 g Substanz gaben 0.4129 g CO_2 und 0.0640 g H_2O.

III. 0.2080 g Substanz gaben 0.3618 g CO_2 und 0.0582 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_7BrO_3$		Gefunden I.	II.	III.
C_{10}	120	47.06	—	47.60	47.44 pCt.
H_7	7	2.74	—	3.06	3.11 »
Br	80	31.37	31.30	—	— »
O_3	48	18.83	—	—	— »
	255	100.00.			

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol und in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie einen cumarinähnlichen Geruch.

p-Methoxycumarilsäure,

Das fein zerriebene Bromprodukt wird in kleinen Portionen in überschüssige, siedende concentrirte alkoholische Kalilösung eingetragen. Die eintretende Reaction ist bei zu grosser Concentration der Kali-

lösung explosionsartig. Man mässigt dieselbe in solchem Falle durch Verdünnen der Lösung mit Alkohol. Man erhält die alkoholische Kalilösung noch einige Zeit im Sieden, versetzt alsdann mit Wasser und kocht den Alkohol weg. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Verbindung in weissen Flocken ab. Dieselben werden in bekannter Weise in das Barytsalz verwandelt. Aus der Lösung des letzteren fällt Salzsäure die reine Säure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt dieselbe bei 195.5—196.5°. Sie bildet lange weisse Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Beim Erhitzen giebt sie einen eigenthümlichen angenehmen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig.

Analyse.

0.1905 g Substanz gaben 0.4361 g CO_2 und 0.0774 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$		Gefunden
C_{10}	120	62.50	62.43 pCt.
H_8	8	4.16	4.53 »
O_4	64	30.83	— »
	192	100.00.	

Baryumsalz, $(C_{10}H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$.

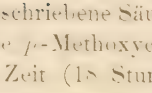
Weisse Krystallmasse.

Analyse.

0.4518 g des lufttrocknen Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0.0562 g H_2O und gaben 0.1802 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	12.18	12.44 pCt.
Ba	23.18	23.45 »

p-Methoxyhydrocumarilsäure,



Die soeben beschriebene Säure addirt leicht und glatt 2 At. Wasserstoff. Man löst die *p*-Methoxycumarilsäure in verdünnter Sodalösung und lässt längere Zeit (18 Stunden) mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalgam stehen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der filtrirten Lösung fällt nur wenig eines weissen Niederschlags. Die angesäuerte Lösung wird daher mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die erhaltene Säure krystallisirt

in schönen harten Säulen, die bei 114° schmelzen. Sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich.

Analyse.

0.1357 g Substanz gaben 0.3080 g CO_2 und 0.0681 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{10}	120	61.86	61.90 pCt.
H_{10}	10	5.16	5.57 »
O_4	64	32.98	— »
	194	100.00	

p-Methoxycumaron,

$$C_6H_3\begin{cases} CH:CH & (1) \\ O & (2). \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

Zu seiner Darstellung wurde das Silbersalz der *p*-Methoxycumarilsäure angewandt, das man durch Fällen der kalten Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat als gelbe, lichtbeständige Flocken erhält. Dasselbe wurde in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt und hierbei geht die Zersetzung vor sich. Es destillirt ein gelbbraunes Oel über, das mit Wasserdämpfen aus dem stark alkalisch gemachten Destillate übergetrieben wurde. Das abgehobene gelbe Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 178—180° über. So gereinigt bildet dieser interessante Körper ein farbloses, lichtbrechendes Oel, welches etwas schwerer als Wasser ist. Es ist in Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Es ist ausgezeichnet durch einen intensiven und charakteristischen angenehmen Blumengeruch.

Analyse.

0.1914 g Substanz gaben 0.1008 g H_2O und 0.5094 g CO_2

	Berechnet für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C_9	108	72.97	72.58 pCt.
H_8	8	5.41	5.85 »
O_2	32	21.62	— »
	148	100.00	

Monobromumbelliferonäthyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CBr.CO & (1)\\ O & (2).\\ OC_2H_5 & (4)\end{cases}$$

Diese Verbindung wurde wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Sie bildet silberglänzende Tafeln, die bei 115.5° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt intensiv violette Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie, wie die Methylververbindung, Cumaringeruch.

Analyse.

I. 0.2175 g Substanz gaben 0.1487 AgBr.

II. 0.2060 g Substanz gaben 0.3716 g CO_2 und 0.0758 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9BrO_3$		Gefunden I.	II.
C_{11}	132	49.08	—	49.19 pCt.
H_9	9	3.35	—	4.09 »
Br	80	29.74	29.10	— »
O_3	48	17.83	—	— »
	269	100.00		

p-Aethoxycumarilsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CH:C.COOH & (1)\\ O & (2).\\ OC_2H_5 & (4)\end{cases}$$

Ihre Darstellung geschieht ganz wie die der Methylverbindung. Sie bildet lange, verfilzte glänzende Nadeln vom Schmp. 162—163°, welche sich in ihren Eigenschaften wie *p*-Methoxycumarilsäure verhalten.

Analyse.

0.1900 g Substanz gaben 0.0908 g H_2O und 0.4438 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	64.08	63.70 pCt.
H_{10}	10	4.85	5.30 »
O_4	64	31.07	— »
	206	100.00	

p-Aethoxyhydrocumarilsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH.COOH & (1)\\ O & (2).\\ OC_2H_5 & (4)\end{cases}$$

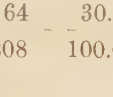
Wie die Methylverbindung dargestellt. Sie bildet harte weisse Nadeln vom Schmp. 119°, die der *p*-Methoxyhydrocumarilsäure sehr ähnlich sind.

Analyse.

0.1880 g Substanz gaben 0.4364 g CO_2 und 0.1048 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.30 pCt.
H_{12}	12	5.77	6.19 »
O_4	64	30.77	— »
	208	100.00.	

Dibromumbelliferonmethyläther,



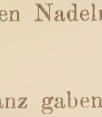
Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man zu der Lösung des Umbelliferonmethyläthers in Eisessig Brom im Ueberschuss setzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich der Körper in gelben harten Nadeln ab. Weitere Mengen der Verbindung erhält man auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung in Eisessig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem der Körper sehr schwer löslich ist, erhält man ihn in weissen glänzenden Nadeln, die bei 249—251° schmelzen.

Analyse.

0.2215 g Substanz gaben 0.2465 g AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6Br_2O_3$	Gefunden
Br	47.90	47.37 pCt.

Dibromumbelliferon-äthyläther,



Derselbe wurde wie die vorherbeschriebene Verbindung erhalten und ist derselbe ausserordentlich ähnlich. Schmp. 216°.

Analyse.

0.2321 g Substanz gaben 0.2503 g AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gefunden
Br	45.98	45.89 pCt.

Die durch Bromirung der in Eisessig gelösten Umbelliferonalkyläther erhaltenen Bromverbindungen enthalten der Analyse zufolge zwei Atome Brom. Ob, wie angenommen, das eine Bromatom ein Wasserstoffatom des Phenyls ersetzt und das andere in den Acrylsäurerest eingetreten ist, muss erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden, Vermuthlich werden sich beim Behandeln der Bromverbindungen mit

alkoholischer Kalilauge den alkylirten Oxycumarilsäuren entsprechende bromirte Säuren bilden.

Durch vorliegende Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass der von Tiemann und Reimer dargestellte Umbelliferonmethyläther, sowie der Aethyläther wahre Cumarine sind. Denn dieselben liefern

1. bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten und Jodalkylen wie das Cumarin zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CO_2H\\(OA)_2\end{cases} \qquad (A = CH_3,\ C_2H_5);$$

2. beim Behandeln mit Brom dem α-Monobromcumarin Perkin's völlig entsprechende Verbindungen, aus denen durch Bromwasserstoff-Entziehung Cumarilsäuren der allgemeinen Formel

$$C_6X_4\begin{cases}CH:C.COOH\\O\end{cases} \qquad (X = H,\ Br\ u.\ s.\ w.)$$

erhalten werden. Diese Cumarilsäuren addiren leicht zwei Atome Wasserstoff und spalten unter geeigneten Bedingungen Kohlensäure ab und liefern styrolartige Körper: Cumarone von der Zusammensetzung

$$C_6X_4\begin{cases}CH:CH\\O\end{cases}$$

die in Alkalien unlöslich, also keine Phenole sind.

Vorstehende Untersuchung wurde im Laufe des Winter-Semesters 1883/84 und des darauffolgenden Sommer-Semesters im Berliner chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will, auf dessen Veranlassung dieselbe unternommen wurde, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die vielfache Anregung und Unterstützung, die er mir dabei hat zu Theil werden lassen. Auch meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Geheimrath Prof. A. W. Hofmann und Hrn. Prof. Ferd. Tiemann fühle ich mich für das mir während meiner Studienzeit beständig entgegenbrachte Wohlwollen sehr verpflichtet.

Vita.

Natus sum, Paulus Otto Carolus Beck, Lauenburgi, quae est urbs Pomeraniae, die III. mensis Novembri a. h. s. LXIII patre Hermanno, quem praematura morte mihi ereptum valde lugeo, matre Eugenia e gente Wünn. Fidei addictus sum evangelicae.

A. LXVII parentes meos Berolinum emigrantes secutus ab a. LXIX literarum elementis in gymnasio reali Fridericiano imbutus sum. Testimonio maturitatis a. LXXXI impetrato, ineunte auctumno eiusdem anni civibus almae matris Fridericae-Guilelmae adscriptus sum, ut in illustrissimi A. G. Hofmann laboratorio chemicis in exercitationibus versarer, quibus ad hoc tempus interfui.

Huic potissimum viro et omnibus, qui studia mea adiuverunt, gratias ago quam maximas.